

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208254

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/10  
H05B 33/04  
H05B 33/12  
H05B 33/14  
H05B 33/22

(21)Application number : 11-004682

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 11.01.1999

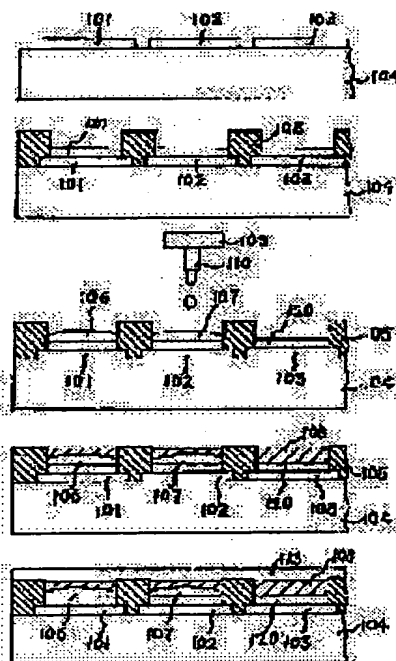
(72)Inventor : MIYASHITA SATORU  
SHIMODA TATSUYA  
KIGUCHI HIROSHI  
KOBAYASHI HIDEKAZU

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT AND ORGANIC EL DISPLAY UNIT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an element having high efficiency and high color purity and capable of realizing a high definition by forming picture element electrodes, a hole injection layer or a hole transport layer, red and green light emitting layers by an ink jet, a blue light emitting layer by application and a cathode in order on a transparent substrate.

**SOLUTION:** Picture element electrodes 101, 102, 103 are formed on the transparent substrate 104 such as a glass substrate, and next, a barrier rib 105 is formed to fill up the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Next, the hole injection layer or the hole transport layer 120 composed of an organic compound is formed on the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Then a red light emitting layer 106 and a green light emitting layer 107 composed of an organic compound are formed as a pattern by an ink jet method, and a blue light emitting layer 108 composed of an organic compound is formed by an application method. Then a cathode 113 is formed to obtain an organic EL element. The ink jet method can easily perform fine patterning of a light emitting layer in a short time, and can easily and freely control light emitting capacity such as coloring balance and luminance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-208254  
(P2000-208254A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B	33/10	H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
	33/04	33/04	
	33/12	33/12	B
	33/14	33/14	A
	33/22	33/22	C
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-4682

(22) 出願日 平成11年1月11日 (1999.1.11)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮下 悟

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 下田 達也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

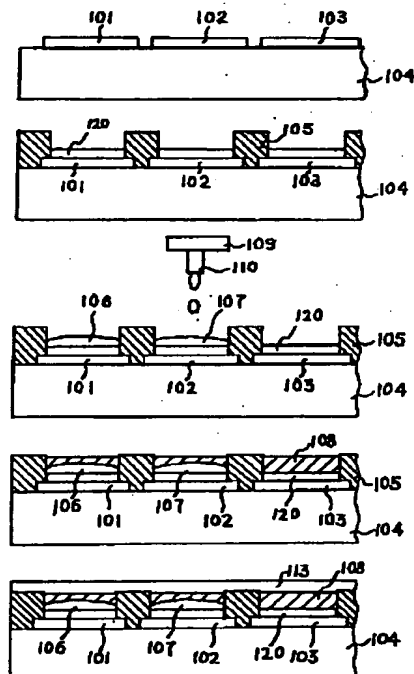
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法および有機EL表示装置

## (57) 【要約】

【課題】従来の塗布法を用いる有機EL素子の製造方法においては、有機層を積層する際相溶解が起こり、有機EL表示装置として発光効率が悪い、発色の色純度が悪い、パターン精度が悪いなどが問題であった。

【解決手段】正孔注入層にシランカップリング剤を入れ架橋した後、赤と緑の発光層はPPV前駆体溶液をインクジェットを用いてパターン形成した後加熱して共役化させる。その上全面に、青色発光層を塗布法で形成する。陰極も全面に形成し、TFTで駆動する表示装置とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機 EL 素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 2】前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする請求項 1 記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 3】少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 4】画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 5】少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 6】前記青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 7】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 8】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 9】前記フロロカーボンガスが CF<sub>4</sub>であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 10】前記フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする請求項 7 または 8 記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 11】請求項 1 から 10 いずれかに記載の製造方法で作成した有機 EL 素子を有することを特徴とする有機 EL 表示装置。

【請求項 12】前記透明基板上に各画素を駆動するための TFT 素子が形成されていることを特徴とする請求項 11 記載の有機 EL 表示装置。

【請求項 13】前記陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の有機 EL 表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はテレビ、コンピュータなど情報機器、電気電子製品のディスプレイ部に使用する有機 EL 素子の製造方法および有機 EL 表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる発光型ディスプレイとして有機物を用いた電界発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機 EL 素子としては、Appl. Phys. Lett. 51 (12), 21 September 1987 の 913 ページに示されているように低分子を蒸着法で製膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71 (1), 7 July 1997 の 34 ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に開発されている。特に高分子系ではカラー化の際にインクジェット法を用いる事により、パターンニングが容易に出来る事から注目されている。この高分子を用いる場合には、正孔注入層または正孔輸送層を陽極と発光層の間に形成する事が多い。従来、前記バッファ層や正孔注入層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いる事が多かった。低分子系においては、正孔注入層または正孔輸送層として、フェニルアミン誘導体を用いる事が多かった。

【0003】また特開平 10-153967 に示されているように、発光層を高分子系材料のインクジェット方式によるパターン形成と、低分子系材料の蒸着法による積層構造で形成する方式も提言されている。

【0004】高分子層形成において、インクジェット法では塗布とパターンニングが一度に出来る。また用いる材料が必要最小限で済む。一方その外の塗布法では、用いる機械がスピンコーターなどの簡単なもので済む。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の塗布法を用いてパターンニング及び積層する場合、塗布液の溶媒が既に形成された有機膜を溶解する、いわゆる相溶性が問題となっている。発光効率を上げるための多層構造をとれず、不均一な連続膜となり、発光効率の著しい低下や場合によっては発光しない現象が起こっている。具体的には正孔注入層または正孔輸送層と赤色または緑色の発光層、赤色または緑色の発光層と青色の発光層。更には正孔注入層または正孔輸送層と青色の発光層の間で相溶解が発生する。

【0006】また、発光波長をシフトさせるために添加したドーパントが、膜が混ざり合ったために有効に機能せず、せつかく2種類以上の液体をパターン形成しても発光色が変わらないなどの課題があった。

【0007】そこで本発明の目的とするところは、全ての有機層を塗布法を用いて形成する際、有機層同士で相溶解することなく、設計通りの多層構造をパターン形成することにより、より効率の高い、より色純度の高い、より高精細の有機EL表示装置を提供するところにある、またその生産性が高く大画面化が可能な製造方法を提供するところにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】課題を解決するための手段1. 本発明の有機EL素子の製造方法は、孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする。本構成により、全ての有機層を塗布法で形成できる。

【0009】課題を解決するための手段2. 前記課題を解決するための手段1において、前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする。本構成により、多色の高精細を容易に達成できる。

【0010】課題を解決するための手段3. 前記課題を解決するための手段1または2において、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を容易に形成できる。

【0011】課題を解決するための手段4. 前記課題を解決するための手段1または2において、画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、画素部分にのみ、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を、膜厚を正確に制御して容易に形成できる。

【0012】課題を解決するための手段5. 前記課題を解決するための手段1から4において、少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層およ

び、青色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い赤色、緑色の発光層を容易に形成できる。

【0013】課題を解決するための手段6. 前記課題を解決するための手段1から5において、青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層および、赤色または緑色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い青色の発光層を容易に形成できる。

【0014】課題を解決するための手段7. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。正孔注入層または正孔輸送層と発光層の界面のエネルギーレベルのマッチングを取ることができ、発光効率の向上、および駆動電圧の低減を実現できる。

【0015】課題を解決するための手段8. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0016】課題を解決するための手段9. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスがCF<sub>4</sub>であることを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0017】課題を解決するための手段10. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0018】課題を解決するための手段11. 本発明の有機EL表示装置は、手段1から10いずれか1の製造方法で作成した有機EL素子を有することを特徴とする。本構成により、効率が良く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0019】課題を解決するための手段12. 前記課題を解決するための手段11において、透明基板上に各画素を駆動するためのTFT素子が形成されていることを特徴とする。本構成により、大画面化が可能で、効率が良く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0020】課題を解決するための手段13. 前記課題

を解決するための手段11において、陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする。本構成により、信頼性の高い有機EL表示装置を提供出来る。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子の製造方法、および有機EL素子を添付図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

【0022】（実施例1）図1は本発明の有機EL素子の製造方法の第1実施例を示す。同図は3色のフルカラー有機EL素子の製造方法を示すものである。図に示すように、透明基板104上に画素電極101、102、103を形成する工程と、該各画素電極上に有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する工程と、有機化合物からなる赤色発光層106、緑色発光層107をパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色発光層108を形成する工程と、陰極113を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法であって、赤色と緑色の発光層の形成をインクジェット方式により行うことを特徴とする。

【0023】透明基板104は、支持体であると同時に光を取り出す面として機能する。したがって、透明基板104は、光の透過特性や熱的安定性等を考慮して選択される。透明基板材料としては、例えばガラス基板、透明プラスチック等が挙げられるが、耐熱性に優れることからガラス基板が好ましい。

【0024】まず、透明基板104上に、画素電極101、102、103を形成する。形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ、真空蒸着法、スパッタリング法、パイロゾル法等が挙げられるが、フォトリソグラフィによることが好ましい。画素電極としては透明画素電極が好ましく、透明画素電極を構成する材料としては、酸化スズ膜、ITO膜、酸化インジウムと酸化亜鉛との複合酸化物膜等が挙げられる。

【0025】次に、隔壁（バンク）105を形成し、上記の各透明画素電極間を埋める。これにより、コントラストの向上、発光材料の混色の防止、画素と画素との間からの光洩れ等を防止することができる。

【0026】隔壁105を構成する材料としては、EL材料の溶媒に対し耐久性を有するものであれば特に限定されず、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、感光性ポリイミド等の有機材料、液状ガラス等の無機材料等が挙げられる。また、隔壁105は、上記材料にカーボンブラック等を混入してブラックレジストとしてもよい。この隔壁105の形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ等が挙げられる。

【0027】さらに該各画素電極上に、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する。まず、パターンニングした透明な陽極付き透明基板1上に、酸素プラズマまたはUV照射処理した後に、正孔注入層または正孔輸送層となりうる物質を製膜した。正孔注入

層または正孔輸送層として、ポリチオフェン誘導体を含む例を示した。ポリチオフェン誘導体として、バイエル社から発売されているバイトロンプを用い、必要に応じPSS（ポリスチレンスルホン酸）を添加した。架橋させるシランカップリング剤としては、γグリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた。溶媒としてメタノールとエトキシエタノールを適量加え、これを透明電極を形成したガラス基板上にスピンコートした。さらに200℃真空状態で1時間過熱した。硬化した正孔注入層または正孔輸送層は、一般的な溶媒に不溶となった。膜厚は200nmであった。

【0028】さらに、各画素電極上に、所定のパターンで有機発光層を形成する。有機発光層は3色設けることが好ましく、このうち、赤色と緑色をインクジェット方式により形成することが好ましい。

【0029】図1の実施例では、画素電極101、102の上に、硬化した正孔注入層または正孔輸送層120を介して、各々インクジェット方式により赤色発光層106および緑色発光層107を形成した後、さらに200℃真空状態で1時間過熱した。膜厚は100nmであった。

【0030】ここで、インクジェット方式とは、発光材料を溶媒に溶解または分散させ吐出液としてインクジェットプリント装置109のヘッド110から吐出し、赤色、緑色、青色のような3原色またはその中間色のうち少なくとも1色の画素を形成することをいう。

【0031】かかるインクジェット方式によれば、微細なパターンニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減による膜厚の調整、またはインクの濃度調整による発色バランス、輝度等の発光能を容易かつ自由に制御することができる。

【0032】なお、有機発光材料が後述する共役高分子前駆体である場合には、インクジェット方式により各発光材料を吐出してパターンニングした後、加熱または光照射等によって前駆体成分を共役化（成膜）し、一般的な溶剤に不溶な発光層を形成できる。

【0033】発光層は有機化合物からなるものが好ましく、高分子有機化合物からなるものがより好ましい。有機化合物からなる発光層を設けることにより、低電圧で高輝度の面発光を可能にすることができる。また、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。

【0034】特に高分子有機化合物は成膜性に優れ、また高分子有機化合物からなる発光層の耐久性は極めて良好である。また、可視領域の禁止帯幅と比較的高い導電性を有しており、なかでも共役系高分子はこのような傾向が顕著である。有機発光層材料としては、高分子有機化合物そのもの、または加熱等により共役化（成膜）する共役高分子有機化合物の前駆体等が用いられる。

【0035】共役化（成膜）する前の前駆体を発光材料

として用いる場合には、インクジェットの吐出液として表面張力や粘度等の調整が容易であり、精密なパターンニングが可能で、発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

【0036】発光層を形成し得る有機化合物としては、例えばPPV（ポリ（パラフェニレンビニレン））またはその誘導体、PTV（ポリ（2,5-チエニレンビニレン））等のポリアルキルチオフェン、PFV（ポリ（2,5-フリレンビニレン））、ポリパラフェニレン、ポリアルキルフルオレン等のポリアリレンビニレン、ピラゾリンダイマー、キノリジンカルボン酸、ベンゾピリリウムパークロレート、ベンゾピラノキノリジン、ルブレン、フェナントロリンユウロビウム錯体等が挙げられ、これらを1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0037】これらのなかでも共役高分子有機化合物であるPPVまたはその誘導体が好ましい。PPVまたはその誘導体の共役化（成膜）前の前駆体は、水あるいは極性有機溶媒に可溶であり、インクジェット方式によるパターン形成に適している。また、高分子であるため光学的にも高品質で耐久性に優れた薄膜を得ることができる。さらに、PPVまたはその誘導体は強い蛍光を持ち、二重結合の $\pi$ 電子がポリマー鎖上で非極大化している導電性高分子でもあるためPPVの薄膜は正孔注入輸送層としても機能し、高性能の有機EL素子を得ることができる。

【0038】さらに、高分子有機発光層材料を用いる場合の有機EL素子用組成物は、少なくとも1種の蛍光色素を含むことも可能である。これにより、発光層の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長（発光色）を変える手段として有効である。

【0039】すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、PPV等のような共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、EL素子の電流量子効率も増加する。したがって、有機EL素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のものとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

【0040】なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

【0041】 $\eta_E = \text{放出されるフォトンエネルギー} / \text{入力電気エネルギー}$

そして、蛍光色素のドーピングによる光吸収極大波長の変換によって、色純度の高い赤色、緑色を発光させることが

でき、その結果フルカラー表示装置を得ることが可能となる。さらに蛍光色素をドーピングすることにより、EL素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

【0042】赤色発光層に用いられる蛍光色素としては、レーザー色素のDCMあるいはローダミンまたはローダミン誘導体、ペリレン等を用いることができる。これらの蛍光色素は、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。ローダミン誘導体蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミンBベース、ローダミン6G、ローダミン101過塩素酸塩等が挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

【0043】また、緑色発光層に用いられる蛍光色素としては、キナクリドン、ルブレン、DCJTおよびそれらの誘導体が挙げられる。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0044】次いで、図1に示すように青色発光層108を赤色発光層106、緑色発光層107および画素電極103の上に形成する。これにより、赤、緑、青の3原色を形成するのみならず、赤色発光層106および緑色発光層107と隔壁105との段差を埋めて平坦化することができる。これにより、上下電極間のジョードを確実に防ぐことができる。青色発光層の膜厚を調整することで、青色発光層は赤色発光層および緑色発光層との積層構造において、電子注入輸送層として作用し、青色には発光しない。

【0045】かかる青色発光層108の形成方法としては特に限定されず、湿式法として一般的なスピンコート法またはインクジェット法でも形成可能である。本実施例では青色発光層108として、ポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をスピンコートして、80℃で1時間乾燥し100nmの膜厚とした。

【0046】青色発光層としては他にポリフルオレン誘導体であるポリジヘキシルフルオレンや、その他の重合基との共重合体が挙げられ、青色蛍光色素や電子注入輸送機能を持つ有機化合物を添加してもよい。

【0047】電子注入輸送層を形成し得る有機化合物としては、PBD、OXD-8等のオキサジアゾール誘導体、DSA、アルミキノリノール錯体、Bebq、トリアゾール誘導体、アゾメチン錯体、ポルフィン錯体、ベンゾオイキジアゾール錯体等が挙げられる。

【0048】本実施例のように、有機発光層のうち2色をインクジェット方式により形成し、他の1色を従来の塗布方法により形成することにより、インクジェット方式にあまり適さない発色材料であっても、インクジェット方式に用いられる他の有機発光材料と組合せることによりフルカラー有機EL素子を形成することができるため、設計の幅が広がる。インクジェット方式以外の従来

の塗布方法としては、印刷法、転写法、ディッピング法、スピンコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等が挙げられる。

【0049】最後に、陰極（対向電極）113を形成し、本発明の有機EL素子が作製される。陰極113としては金属薄膜電極が好ましく、陰極を構成する金属としては、例えばMg、Ag、Al、Li等が挙げられる。また、これらの他に仕事関数の小さい材料を用いることができ、例えばアルカリ金属や、Ca等のアルカリ土類金属およびこれらを含む合金を用いることができる。また金属のフッ素化物も適応できる。このような陰極113は蒸着法およびスパッタ法等により設けることができる。

【0050】さらに、図4に示すように陰極113の上に保護膜401が形成されていてもよい。保護膜401を形成することにより、陰極113および各発光層106、107、108の劣化、損傷および剥離等を防止することができる。

【0051】このような保護膜401の構成材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等が挙げられる。また、保護膜401の形成方法としては、例えばスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、キャピラリー法等が挙げられる。

【0052】本発明の有機EL素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を第6図および第7図に示す。当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材（リザーバプレート）15を介して接合されている。

【0053】ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数のインク室19と液溜り21とが形成されている。インク室19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、インク室19と液溜り21とは供給口23を介して連通している。さらに、ノズルプレート11には、インク室19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、インクジェット用ヘッド10には、液溜り21に組成物を供給するためのインク導入孔27が形成されている。また、振動板13のインク室19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

【0054】この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板13も一体となって外側に撓曲する。これによってインク室19の容積が増大する。したがって、インク室19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

【0055】次に、圧電素子29への通電を解除する

と、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るためインク室19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

【0056】なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥インク層26が設けられている。すなわち、ノズル孔25の周辺部は、第7図に示すように例えばNi-テトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撥インク層26が設けられている。

【0057】このようなヘッドを用いて、例えば赤色、緑色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより各有機発光層を設け、画素を形成することができる。

【0058】本発明の有機EL素子の製造方法において、インクジェット方式に用いられる有機発光材料組成物は、以下のような特性を有するものを用いることができる。

【0059】前記組成物は、インクジェット用ヘッドに設けられた該組成物を吐出するノズルのノズル面33を構成する材料に対する接触角が30度～170度であることが好ましく、35度～65度がより好ましい。組成物がこの範囲の接触角を有することにより組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なパターンニングが可能となる。

【0060】すなわち、この接触角が30度未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、170度を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0061】ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し50 $\mu$ m以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、周波数7200Hzで連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は1000秒以上であることが必要である。このような飛行曲がりが防



止されることにより、高精細なパターンニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

【0062】また、前記組成物の粘度は1cp~20cpであることが好ましく、2cp~4cpであることがより好ましい。組成物の粘度が1cp未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発光層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、20cpを超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限りパターンニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

【0063】また、前記組成物は表面張力が20dyne/cm~70dyne/cmであることが好ましく、25dyne/cm~40dyne/cmがより好ましい。この範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が20dyne/cm未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、70dyne/cmを超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0064】また、本発明の有機EL素子の製造方法に適する有機発色材料組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであればよく、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものがさらに好ましい。

【0065】(実施例2)図2は、本発明の有機EL素子の製造方法の第2実施例を示す図である。

【0066】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、および隔壁105を設けた後、インクジェット方式により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は50nmであった。

【0067】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、インクジェット方式で形成する点で上記第1実施例と相異なる。このように正孔注入輸送層または正孔輸送層を形成することにより、高精細なパターンであっても、確実に膜厚の制御性良く、有機薄膜を形成できる。

【0068】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

【0069】(実施例3)本実施例では、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、酸素プラズマを照射し、更にフロロカーボンガスのプラズマを照射した例を示す。プラズマ発生装置としては、真空中でプラズマを発生する装置でも、大気圧中でプラズマを発生する装置でも同様に用いる事が出来る。

【0070】まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にインクジェット法にてバイエル社製パイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次にこの上に酸素プラズマおよびCF4プラズマ処理を施して、次にこれら画素の内、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。150℃で加熱硬化させた後、全面にポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をインクジェット法にて吐出乾燥した。

【0071】その上にCaを200nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800nmの膜厚でスパッタ法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0072】通常ITOの仕事関数は4.8eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8~5.4eV程度である。この上にフッ素化物層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7eV程度まで高められた。このため発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。その結果エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0073】(実施例4)まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にスピンコート法にてバイエル社製パイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次に、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。

【0074】窒素中200℃で2時間加熱し、共役化させた後、この上にCF4プラズマ処理を施した。次に、全面にポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させた。その上にフッ化リチウムを20nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800nmの膜厚で真空加熱蒸着法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、

さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0075】通常ITOの仕事関数は4.8eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8~5.4eV程度である。エネルギーギャップが一番大きい発光層は青色発光材料である。正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化合物層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7eV程度まで高められた。このため青色発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、青色発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。

【0076】また、インクジェット法を用いてパターン形成する際、表面がフッ素化されていると、インクによる成膜が均質にできない状況が発生する場合がある。本実施例においては、緑色画素と赤色画素が大変制御性よく、パターン形成できた。また、青色発光材料はスピンコートで形成したため、全面均質に成膜できた。

【0077】その結果、製造歩留まりが高く、エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0078】(実施例5)図3は、本発明の有機EL素子の製造方法の第5実施例を示す図である。

【0079】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、をパターン形成した後、隔壁を設けずに、スピンコート法を用いて有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は100nmであった。

【0080】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、形成方法はこれに限定されず、例えばインクジェット方式、ディッピング法、スピンコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等であってもよい。

【0081】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

【0082】本実施例は、画素以外を覆う分離層を設けない点で上記第1実施例と相異なる。分離層を設けないため、製造効率が格段に向上する。精細度を余り必要としないディスプレイであれば、この方法で十分製造可能であり、低コスト化や大面積化に優れている。

【0083】(実施例6)図5は、本発明の有機EL表示装置の実施例を示す図である。

【0084】本実施例では、ガラス基板104上にA1製のバスライン(ゲート線)501をフォトリソパターニングにより設け、その上に図示しない薄膜トランジ

スタを形成し、101(赤)、102(緑)、103

(青)のITO透明画素電極を形成した。隔壁105を設けた後、スピンコート法により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。発光層106(赤)、107(緑)をインクジェット方式により形成し、青色発光層108をスピンコート法により形成した。次に、陰極113を真空蒸着法により設け、前述の第1実施例と同様の有機EL素子を製造した。

【0085】さらに、保護基材502をガラス基板104に周辺シール503を介して固定するように貼り合わせた。次に、これをアルゴンガス等のような不活性ガス雰囲気中で、封孔504から不活性ガス506を導入し、最後に封孔504を封孔材505でシールする。不活性ガス506を封入しシールすることにより、水分等の外部からの汚染や環境変化から有機EL素子を防護することができ、有機EL表示装置の発光特性を維持することができる。封孔材505は、不活性ガス506を透過しない材料で構成されていることが好ましい。

【0086】陰極113を形成する際、ゲート線501とのコンタクトが取れるよう配置した。ゲート線501は、表示画素の選択のために該表示画素毎に設けられたTFTのオン・オフを行単位で制御する役割を果たす。書き込み時には、1つの行のゲート線501の電位を選択レベルにし、この行のTFTを導通状態にする。このとき、各列のソース電極配線(図示せず)から対応する画素の映像信号電圧を供給すれば、映像信号電圧はTFTを通して画素電極に到達し、信号電圧レベルにまで画素に溜まった電荷を充電または放電することができる。

【0087】陰極をパターン形成する必要が無いため、高精細化が可能であった。また、各画素は5V以下の低電圧でも100Cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られた。デューティー駆動ではないため、画素数や画面サイズに拘束されず、対角10インチ以上の大画面の有機EL表示装置でも、低消費電力で駆動可能である。

【0088】本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示装置の上記実施例では、スイッチング素子として薄膜トランジスタが用いられているが、これに限定されるものではなく、他の種類のスイッチング素子、二端子素子、例えばMIM等のスイッチング素子を用いることも可能である。さらにパッシブ駆動、スタティック駆動(静止画、セグメント表示)も可能である。

【0089】また、1画素につきスイッチング素子は1つに限られず、1画素に複数のスイッチング素子を備えるものであってもよい。図8に、1画素にスイッチング素子を複数個有する有機EL表示装置の一例を示す。ここで、スイッチング薄膜トランジスタ142は、走査電極131の電位に応じて信号電極132の電位をカレント薄膜トランジスタ143に伝達し、カレント薄膜トランジスタ143は、共通電極133と画素電極141との導通を制御する役割を果たしている。

【0090】次に、本発明の有機EL素子を用いたパッシブマトリクス（単純マトリクス）型有機EL表示装置の一例を図に基づいて説明する。

【0091】図9は、本発明の有機EL表示装置の概略部分拡大断面図である。図に示すように、本実施例の有機EL表示装置は、有機EL素子を製造する際に、短冊状に形成された走査電極53と信号電極54とが、有機EL素子52を介して互いに直交するよう配置されている。

【0092】このようなパッシブマトリクス型の駆動は、パルスの走査電極53を順番に選択し、その走査電極53を選択する際、各画素に対応する信号電極54を選んで電圧を印加することにより行われる。そのような選択はコントローラ55により制御される。

【0093】なお、パッシブ駆動型の場合には、カソード（陰極）がパターニングされ、各ラインごとにセパレートしていることが必要である。陰極は、例えばマスク蒸着法、レーザーカッティング法によりパターン形成される。

【0094】図10に走査電極13および信号電極14に印加される電圧の駆動波形の一例を示す。図に示す駆動波形において、選択された画素には発光するのに十分な電圧 $V_s$ を印加する。また、表示する階調に合わせたパルス幅の波形により、画素の表示濃度を制御する。一方、選択されない画素には発光閾値電圧以下の電圧 $V_n$ を印加する。

【0095】図10において、 $T_f$ は1操作時間を示している。ここではデューティ比 $1/100$ で駆動した場合について述べる。実施例2の有機EL素子からなる有機EL表示装置を前記条件で駆動したところ、全点灯の白色発光は、駆動電圧20Vで $100\text{Cd}/\text{m}^2$ であった。

【0096】

【発明の効果】以上本発明によれば、全ての有機層を塗布法特にインクジェット法を用いて形成でき、生産性が高く大画面化が可能な製造方法で、従来より効率の高い、色純度の高い、高精細な有機EL表示装置を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図5】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の製造に用いられるイン

クジェット用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

【図7】本発明の有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

【図8】本発明の有機EL表示装置の一部を示す図である。

【図9】本発明の有機EL表示装置の概容を示す斜視図である。

【図10】本発明の有機EL表示装置の電極に印可される電圧の駆動波形の一例を示す図である。

【符号の説明】

10…インクジェット用ヘッド

11…ノズルプレート

13…振動板

15…仕切部材

19…インク室

21…液溜り

23…供給口

25…ノズル孔

26…撥インク層

27…インク導入孔

29…圧電素子

31…電極

33…ノズル面

52…有機EL素子

53…走査電極

54…信号電極

55…コントローラ

101…画素電極（赤）

102…画素電極（緑）

103…画素電極（青）

104…透明基板

105…隔壁

106…発光層（赤）

107…発光層（緑）

108…発光層（青）

109…インクジェットプリント装置

110…インクジェットヘッド

113…陰極

131…走査電極

132…信号電極

133…共通電極

141…画素電極

142…スイッチングTFT

143…カレントTFT

120…正孔注入層または正孔輸送層

401…保護膜

501…バスライン

502…保護基材

(10)

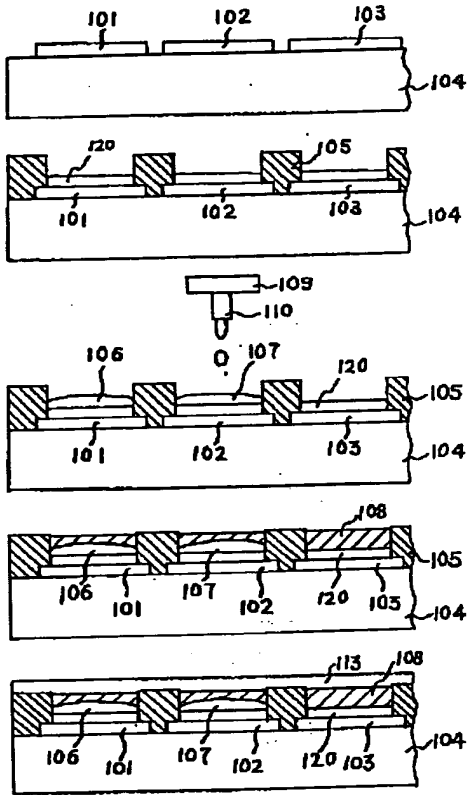
特開 2000-208254

18

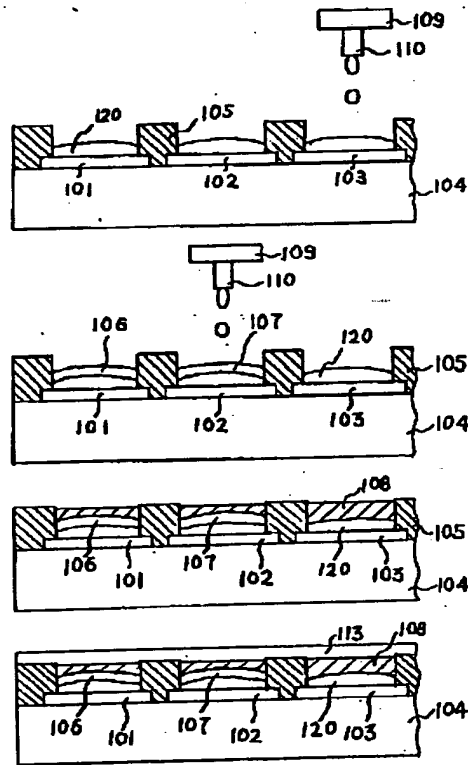
503...シール  
504...封孔

505...封孔材  
506...不活性ガス

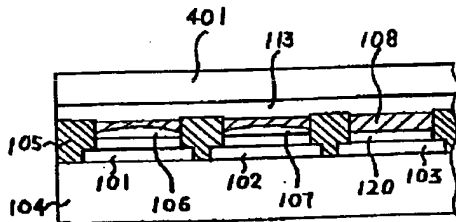
【図1】



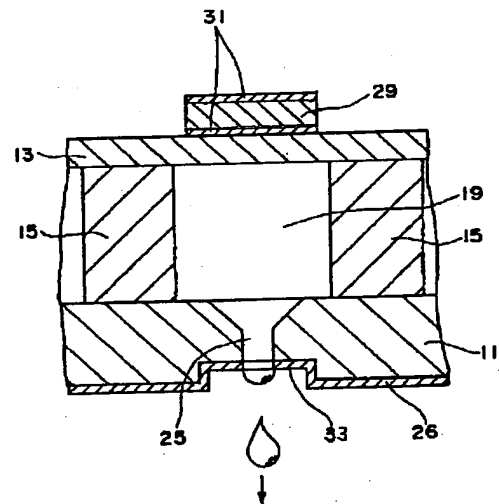
【図2】



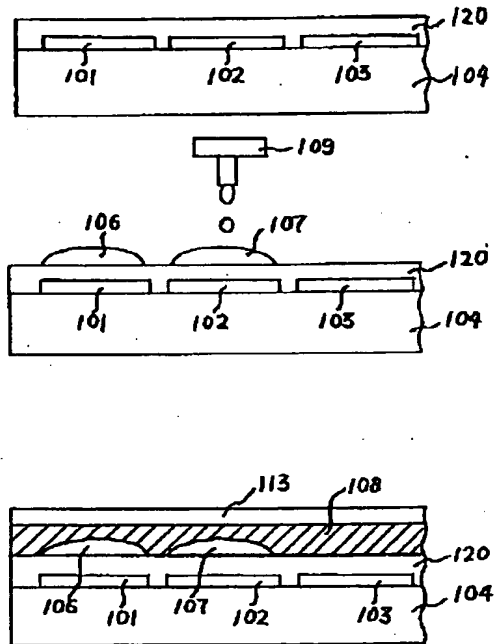
【図4】



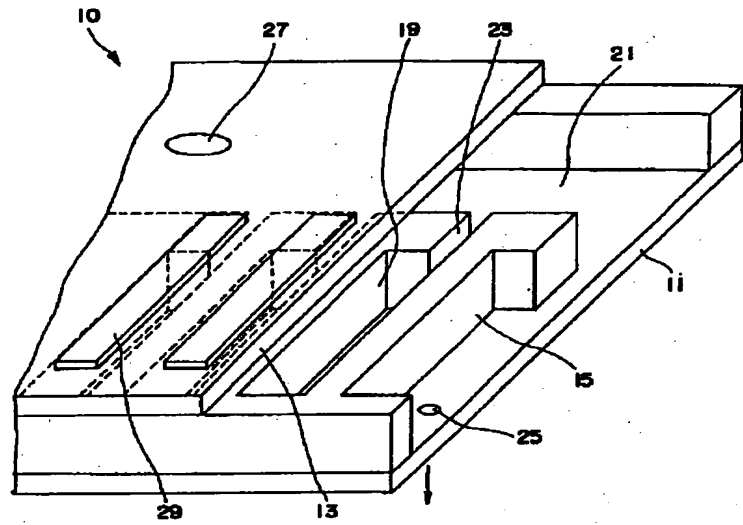
【図7】



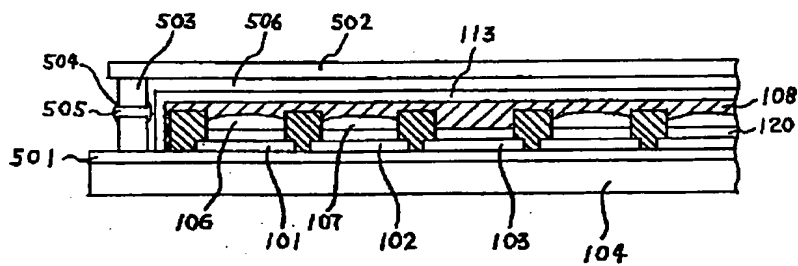
【図3】



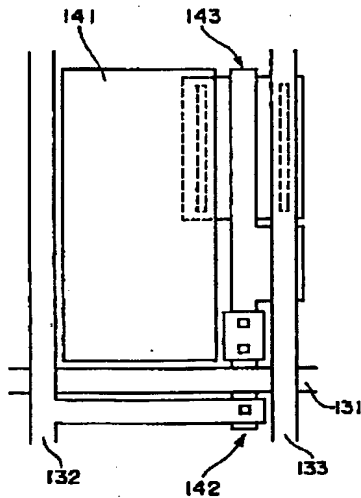
【図6】



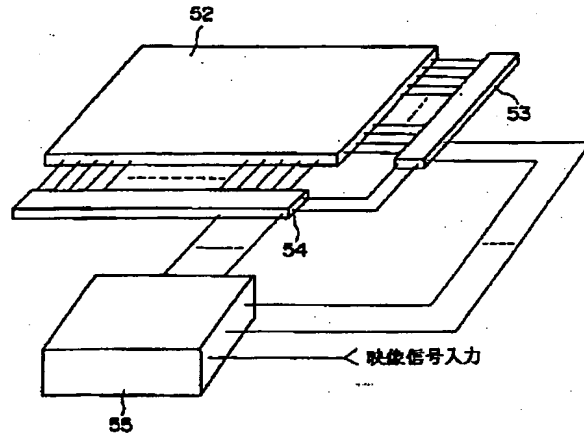
【図5】



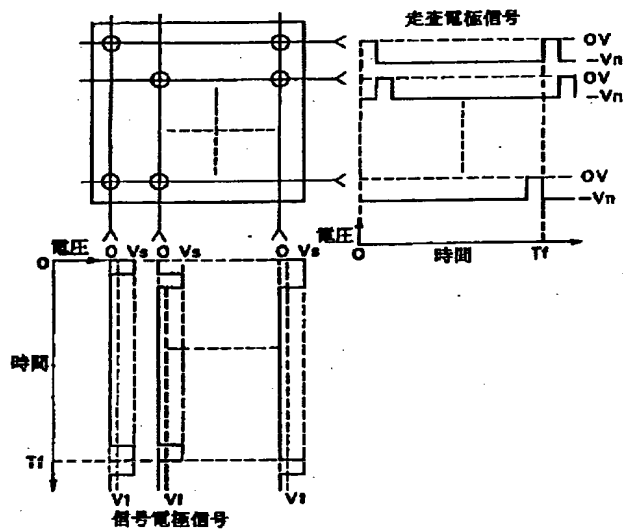
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 木口 浩史

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 小林 英和

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00 FA01